

ACTIVE ENERGY RAY-CURING HOT-MELT ADHESIVE

Patent number: JP2001220567
Publication date: 2001-08-14
Inventor: TAKAHASHI SHIN; TANIGUCHI YOSHIO; OKAZAKI EIICHI
Applicant: TOAGOSEI CO LTD
Classification:
- **international:** C09J167/06; C08G18/67
- **european:**
Application number: JP20000029620 20000207
Priority number(s):

Also published as:



JP2001220567 (A)

Abstract of JP2001220567

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hot-melt adhesive which solves both the workability problems such as outgassing and heat stability and the heat resistance problems such as low level of heat resistance and the time required for heat resistance development, which have been the disadvantages of heat-resistant hot-melt adhesives.

SOLUTION: The active energy ray-curing hot-melt adhesive comprises a polyester having two or more maleimide groups which optionally have constituents and a melting point of ≥ 40 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-220567

(43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.Cl.

C09J167/06

C08G 18/67

C08F 2/46

C08F299/04

C08F299/06

(21)Application number : 2000-029620 (71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 07.02.2000 (72)Inventor : TAKAHASHI SHIN
TANIGUCHI YOSHIO
OKAZAKI EIICHI

(54) ACTIVE ENERGY RAY-CURING HOT-MELT ADHESIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hot-melt adhesive which solves both the workability problems such as outgassing and heat stability and the heat resistance problems such as low level of heat resistance and the time required for heat resistance development, which have been the disadvantages of heat-resistant hot-melt adhesives. SOLUTION: The active energy ray-curing hot-melt adhesive comprises a polyester having two or more maleimide groups which optionally have constituents and a melting point of $\geq 0^{\circ}\text{C}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開

特開2001-2

(P2001-220)

(43) 公開日 平成13年8月14日

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ
C 0 9 J 187/06		C 0 9 J 187/06	4
C 0 8 G 18/67		C 0 8 G 18/67	4
# C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	4
299/04		299/04	
299/06		299/06	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L

(21) 出願番号 特願2000-29620(P2000-29620)

(22) 出願日 平成12年2月7日(2000.2.7)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番

(72) 発明者 高橋 伸

愛知県名古屋市中港区船見町1

亜合成株式会社名古屋総合研

(72) 発明者 谷口 蒼雄

愛知県名古屋市中港区船見町1

亜合成株式会社名古屋総合研

(72) 発明者 岡崎 栄一

愛知県名古屋市中港区船見町1

亜合成株式会社名古屋総合研

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型ホットメルト接着剤

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性ホットメルト接着剤の欠点であった、ガス発生、熱安定性などの作業性の問題と、耐熱レベルの低さや耐熱性発揮までに要する時間の長さなど耐熱性に関する問題とを共に解消したホットメルト接着剤を提供する。

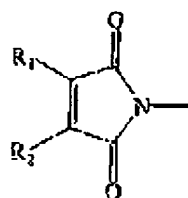
【解決手段】 置換基を有してもよいマレイミド基を2個以上有する、融点40℃以上のポリエステルからなる活性エネルギー線硬化型ホットメルト接着剤である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される環状イミド基を2個以上有する融点40℃以上のポリエステルからなる活性エネルギー線硬化型ホットメルト接着剤。

【化1】



(1)

但し、式(1)において、R₁及びR₂は、それぞれ独立したアルキル基、あるいは水素原子であるか、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性エネルギー線硬化型ホットメルト接着剤、さらに詳しくは、結晶性のポリエステル樹脂に環状イミド基を導入し、これを活性エネルギー線で硬化することにより、耐熱性を向上させた活性エネルギー線硬化型ホットメルト接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】ホットメルト接着剤は、無溶剤型で冷却固化による短時間接着性を有することから、プラスチック、金属、セラミック等の平面接着、密封シール、嵌合部の固定等に使用されている。これらのホットメルト接着剤は、耐熱性を得ようとする場合、高軟化点の樹脂が使用される。しかしながら、要求される耐熱性のレベルが高くなれば、それに伴い樹脂の熔融温度も高くなり、接着剤塗工時の接着材料に対する熱によるダメージが増大する。特に熱ダメージを受けやすいプラスチック、プラスチックフィルム、メッキ面、蒸着面、印刷面への影響は深刻である。

【0003】これらの問題を解決する手段として、末端にイソシアネート基を有する湿気硬化型反応性ホットメルトが提案され一部の分野に利用されているが、湿気硬化が完了するのに数日間を要するため、必要な耐熱性が直ぐに得られないという欠点がある。特に、気密性の良

(2)

特開2001-

2

1-141969号公報には、アクリル配合時あるいは塗布作業時の加熱によって起こし、アクリル系ホットメルト接着剤が頻繁に起こるとの記載がある。すなわち化合物は、熱ラジカル重合性、湿気硬化性、密閉系で加熱状態になるアプリケーション、ノズル部で重合固化を起こしや上記特開平1-141969号公報におけるホットメルト型接着剤ベース成分に紫外線架橋性リロイル基を有する飽和炭化水素系樹脂および光開始剤から成ることを特徴とする紫外線架橋性ホットメルト型接着剤であるが、アクリル化合物を配合することにより、熱安定性の根本的な改善には至っていない【0005】

【発明が解決しようとする課題】すなわち従来の耐熱性ホットメルト接着剤の課題で、融点の低さと高い熔融温度、湿気硬化型反応性ホットメルト接着剤の課題である反応時間の遅さ、およびアクリル系活性エネルギー線硬化型接着剤の課題である熱安定性の悪さを解決する別の技術ホットメルト接着剤に適用する耐熱性、作業性、安定性に優れた耐熱性接着剤を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、課題を解決すべく鋭意検討を進めたところ、イミド基を2個以上有する融点40℃以上からなる活性エネルギー線硬化型ホットメルトにより、熔融温度低減、硬化速度アップ、収縮率の低減、および熱安定性の改善が達成される発明を完成するに至った。以下、本発明を説明する。

【0007】

【発明の実施の形態】○環状イミド基を有するポリエステル

本発明の接着剤で使用するポリエステル(1)で表される環状イミド基(以下、イミド基という)を2個以上有する融点40℃以上のポリエステル樹脂である。

(3)

特開2001-

3

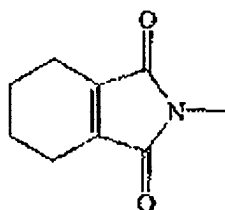
4

それぞれ独立したアルキル基、あるいは水素原子であるか、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。ここでアルキル基としては、炭素数4以下のものが好ましい。また炭素環を形成する基としては、基-CH₂CH₂CH₂-、又は基-CH₂CH₂CH₂CH₂-が好ましい。

【0010】環状イミド基としては、R₁及びR₂の少なくとも一方がアルキル基であるもの、及びそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基であるものが耐水性に優れ好ましい。即ち、好ましい環状イミド基の例として、下記式(2)及び式(3)で表される環状イミド基等を挙げることができる。

【0011】

【化3】

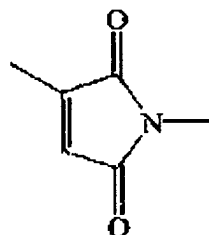


(2)

【0012】式(2)の環状イミド基は、式(1)において、R₁及びR₂が一つとなって基-CH₂CH₂CH₂CH₂-を含む環状イミド基である。

【0013】

【化4】



(3)

【0014】式(3)の環状イミド基は、式(1)において、R₁がメチル基で、R₂が水素原子である環状イミド基である。

【0015】本発明において環状イミド基を2個以上有するポリエステルとは、環状イミド基を分子中に2個以上有し、かつ分子の主鎖中にポリエステル結合を含んでいる重合体であり、分子の主鎖ないし分岐の一部にポリ

した場合、軟化あるいは溶融化してしま難になるからである。

【0016】本発明で使用する環状イミド基を有するポリエステルは、主として次の3つで合成できる。

①分子内に2個以上の水酸基を有するポリオール1種以上と、分子内に2個以上の基を有するポリイソシアネート1種以上とにより生成する末端に2個以上のイミド基を有するウレタンプレポリマーに、環状イミド基を持つ活性水素基を有する化合物を反応により合成される。ここで環状イミド基を有する化合物としては、環状イミドアルキルアルコール等が挙げられる、当該置換基R₁及びR₂を有する無水マレインアルコールを付加環化させることにより得られる。

【0017】②分子内に2個以上のカルボン酸基を有するポリエステルポリカルボン酸1種以上と、ポリエステルポリカルボン酸の2倍モル以上のポリオール1種以上とから反応により合成される。

【0018】③分子内に2個以上の水酸基を有するポリオール1種以上と、該ポリオールの2倍モル以上の式(1)で表わされるカルボン酸とからエステル化反応により合成される。ここで環状イミド基を有するカルボン酸としては、R₁及びR₂を有する無水マレイン酸にカルボン酸を付加環化させることにより得られる。環状イミド基を2個以上有するポリエステルであっても2個以上併用されても良い。本発明の方法は、②および③の方法よりも反応速度が高く、簡便に得られる点で優れており、製造方法である。

【0019】上記①の方法で本発明の環状イミド基を2個以上有するポリエステルを製造する場合、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとを反応させる。以下に詳述する。

○ ポリエステルポリオール

上記において使用されるポリエステルポリオールは、2個以上のポリカルボン酸と1種以上のポリ

(4)

特開2001-

5

5

ーペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、1,2,6-ヘキサントリオールなどが挙げられるが、これらに限られるものでなく、分子内に2個以上の基-OHを有するものであれば良い。

【0021】○ ポリイソシアネート

本発明のウレタンプレポリマーの原料として使用されるポリイソシアネートは、分子内に2個以上の基-NCOを有するものであり、従来より公知のものが使用可能である。具体的には、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,5-オクチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル2,4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル2,6-シクロヘキサジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、およびカルボジイミド変性4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0022】本発明において、ウレタンプレポリマーを製造する際のポリオールに対するポリイソシアネートの量は、基-NCO/基-OHの当量比が1~4となるような範囲が好ましく、より好ましくは1.5~3である。

【0023】本発明の接着剤は、前記した通り使用するポリエステルが置換または無置換型マレイミド基を有するため、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線あるいは可視光により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有するものである。

【0025】また、本発明の活性エネルギー線硬化性ホットメルト接着剤は、用途に応じて、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の阻害剤、ロジン、テルペンフェノキシ樹脂、ルA型エポキシ樹脂等の粘着付与剤、そのほか、増粘剤、ワックス、酸化防止剤、帯電防止剤が必要に応じて添加されて良い。

【0026】

【作用】本発明のホットメルト接着剤は、室温で硬化するイソシアネート基を有する湿気硬化性ホットメルト接着剤や加熱によりラジカル重合性ホットメルト接着剤や加熱によりラジカル重合性ホットメルト接着剤とは異なり、湿気や熱の存在する大気中、あるいは加熱条件下でも湿気硬化性が無くかつ熱ラジカル重合性ホットメルト接着剤と異なり、室温で硬化する。また、ラジカル重合性ホットメルト接着剤と硬化機構が根本的に異なる。ラジカル重合防止剤の配合による重合阻害防止剤配合による安定性の調整が自由に行うことができる。

【0027】又、本発明の接着剤は、紫外線の照射により、ポリエステル中の置換または無置換型マレイミド基同士が分子間で架橋反応を起こし、非常に優れた耐熱性を発現するものである。ポリエステルポリオールやポリエステルポリカプロンなどを目的に応じて変化させることにより、粘着力、柔軟性、流動性、融点、ガラス転移温度などを調整することができる。尚、マレイミド基を有するポリエステルに紫外線を照射することにより架橋反応を起こし、硬化する。特開昭52-988号公報及び特開昭53-101号公報等により知られている。しかし、公報には、ホットメルト接着剤の用途が示されていない。本発明は、置換または無置換型マレイミド基を持つポリエステルが、ホットメルト接着剤として使用できることを見出したことにより完結する。

【0028】マレイミド基が、紫外線により水素引き抜き反応を起こし、

(5)

特開2001-

7

8

ド基即ち置換又は非置換型マレイミド基を含有しているため、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線、あるいは可視光により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有するものである。

【0029】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

【合成例1】攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートL）65.5g、ジブチルチンジラウレート0.02gを仕込み80℃に昇温し、攪拌しながら2-ヒドロキシエチルシトラコイミド31.8gを滴下した。滴下終了後80℃で2時間攪拌した後、1,6-ヘキサンジオールとアジピン酸から縮重合して得られた分子量2000のポリエステルジオール102gを仕込み、更に80℃で2時間攪拌を行い、融点55℃の環状イミド基含有ポリエステルA1を得た。

【0030】（合成例2）攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートL）65.5g、ジブチルチンジラウレート0.02gを仕込み80℃に昇温し、攪拌しながら2-ヒドロキシエチルシトラコイミド31.8gを滴下した。滴下終了後80℃で2時間攪拌した後、1,6-ヘキサンジオールとセバシン酸から縮重合して得られた分子量2000のポリエステルジオール102gを仕込み、更に80℃で2時間攪拌を行い、加えて融点62℃の環状イミド基含有ポリエステルA2を得た。

【0031】（合成例3）攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、1,6-ヘキサンジオールとアジピン酸から縮重合して得られた分子量2000のポリエステルジオール151gにヘキサメチレンジイソシアネート25.4g、ジブチルチンジラウレート0.02gを仕込み、80℃で1時間攪拌の後、2-ヒドロキシエチルシトラコイミド23.4gを仕込み、80℃で2時間攪拌を行い、融点50℃の環状イミド基含有ポリエステルA3を得た。

【0032】（合成例4）攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、1,6-ヘキサンジオールとセバシン

ルジオール142gにジフェニルメタント35.6g、ジブチルチンジラウレート0.02gを仕込み、80℃で1時間攪拌の後、2-ヒドロキシエチルシトラコイミド22.1gを仕込み、攪拌を行い、融点47℃の環状イミド基含有ポリエステルA5を得た。

【0034】（合成例6）攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、1,6-ヘキサンジオールとアジピン酸から縮重合して得られた分子量2000のポリエステルジオール142gにジフェニルメタント35.6g、ジブチルチンジラウレート0.02gを仕込み、80℃で1時間攪拌の後、2-ヒドロキシエチルシトラコイミド22.1gを仕込み、攪拌を行い、融点52℃の環状イミド基含有ポリエステルA6を得た。

【0035】（合成例7）攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、1,6-ヘキサンジオールとアジピン酸から縮重合して得られた分子量2000のポリエステルジオール147gにヘキサメチレンジイソシアネート24.7g、ジブチルチンジラウレート0.02gを仕込み、80℃で1時間攪拌の後、2-ヒドロキシエチルシトラコイミド28.6gを仕込み、80℃で2時間攪拌を行い、融点49℃の環状イミド基含有ポリエステルA7を得た。

【0036】（合成例8）攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、1,6-ヘキサンジオールとアジピン酸から縮重合して得られた分子量2000のポリエステルジオール147gにヘキサメチレンジイソシアネート24.7g、ジブチルチンジラウレート0.02gを仕込み、80℃で1時間攪拌の後、2-ヒドロキシエチルシトラコイミド28.6gを仕込み、80℃で2時間攪拌を行い、融点49℃の環状イミド基含有ポリエステルA8を得た。

【0037】（合成例9）攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートL）11.1g、ジブチルチンジラウレート0.02gを仕込み、80℃に昇温し、攪拌しながら2-ヒドロキシエチルシトラコイミド49.8gを滴下した。80℃で2時間攪拌の後、1,6-ヘキサンジオールとアジピン

9

合して得られた分子量2000のポリエステルジオールを37.4g仕込み、80℃で2時間攪拌を行い、融点90℃の環状イミド基含有ポリエステルA10を得た。

【0039】（接着剤の調整）上記で得た環状イミド基含有ポリエステルを用いて、表1に示した組成に従って接着剤B1～B10を調整した。接着剤の調整はイエロールームの中、各成分をガラス容器に仕込み80℃に加熱し、攪拌機を用いて1時間攪拌して調整した。

【0040】（実施例1～10）下記の評価方法に従って紫外線硬化による耐熱性の向上、熱安定性、可視光硬化性を評価し、表1および表2にまとめて示した。

【0041】（1）耐熱クリープ性

厚さ0.12～0.17mm、縦横18mmのガラス板を120℃で溶融した接着剤B1～B10で貼り合わせ、得られた接着ピースの接着面に対して垂直方向に200gの荷重を掛け、80℃雰囲気下で接着剤層が剥がれるまでの時間を測定した。次いで、同じ方法で貼りあわせたガラス板に、120W/cm集光型高圧水銀灯（1灯、高さ10cm）を用いて3000mJの光量を照射した後上記と同一の方法で剥がれるまでの時間を測定した。測定は72時間迄とした。以上の結果を表1に示した。いずれの接着剤も、光を照射することにより耐熱クリープ性が格段に向上した。

【0042】（2）昇温クリープ

厚さ0.12～0.17mm、縦横18mmのガラス板を120℃で溶融した接着剤B1～B10で貼り合わせ、次*

(5)

特開2001-

10

＊いで、120W/cm集光型高圧水銀灯（10cm）を用いて3000mJの光量を照射した。得られた接着ピースの接着面に対して200gの荷重を掛けて、30℃から、して接着剤層が剥がれる温度を測定し、に示した。いずれの接着剤も100℃以下に示した。いずれの接着剤も100℃以下に示した。いずれの接着剤も100℃以下に示した。いずれの接着剤も100℃以下に示した。

【0043】（3）可視光硬化性

厚さ1mm、幅2.5mmの2枚のポリカーボネートで溶融した接着剤B4を用いてラップ膜になるように貼り合わせ、次いで、120W/cm集光型高圧水銀灯（1灯、高さ10cm）を用いて3000mJの光量を照射して接着した。得られた接着ピースの接着面に対して垂直方向に200gの荷重を掛け、80℃雰囲気下で接着剤層が剥がれるまでの時間を測定した。次いで、同じ方法で貼りあわせたガラス板に、120W/cm集光型高圧水銀灯（1灯、高さ10cm）を用いて3000mJの光量を照射した後上記と同一の方法で剥がれるまでの時間を測定した。測定は72時間迄とした。以上の結果を表1に示した。いずれの接着剤も、光を照射することにより耐熱クリープ性が格段に向上した。

【0044】（4）熱安定性

120℃で溶融した接着剤B1～B10を用いて、120℃で24時間加熱した後の接着剤を調べ、その結果を表1に示した。どの接着剤も、熱安定性は良好であった。

【0045】

【表1】

接着剤の番号	接着剤成分(重量部)										性能評価				
	環状イミド基含有ポリエステル番号										光照射前、ジエテルテオキサントン	光照射前耐熱クリープ性 (hr)	光照射後耐熱クリープ性 (hr)	光照射後昇温クリープ性 (℃)	熱安定性 ゲル化有無
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10					
B1	100										5	0	72±	104	無し
B2		100									5	0	72±	110	無し
B3			100								5	0	72±	180±	無し
B4				100							5	0	72±	150±	無し
B5					100						5	0	72±	150±	無し
B6						100					5	0	72±	150±	無し
B7							100				5	0	72±	150±	無し
B8								100			5	0	72±	150±	無し
B9									100		5	0	72±	150±	無し
B10										100	5	0	72±	110	無し

(7)

特開2001-

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AB02 AB10 AB32 AG03 AG09
 AG10 AG12 AG23 AG24 AG27
 AG28 CB10 CC04 CC05 CD09
 4J034 BA08 CA02 CA11 CB01 CC28
 CC33 CC44 CC52 CC52 CC55
 DA01 DB04 DB05 DB07 DF01
 DF16 DF20 DF21 DF22 DF24
 HA07 HC03 HC12 HC17 HC22
 HC45 HC46 HC52 HC51 HC54
 HC57 HC71 HC73 KA01 KB02
 KC17 KD02 RA08
 4J040 ED011 ED021 ED041 ED051
 EF111 EF291 EF301 EF311
 GA01 GA22 JA06 JB01 JB07
 LA05 LA08 LA11